

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 87870036.8

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **B01J 23/78**, C07C 29/15

22 Date de dépôt: 19.03.87

43 Date de publication de la demande:  
28.09.88 Bulletin 88/39

84 Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **De Belgische Staat L'Etat Belge**  
**représenté par le Secrétaire général des**  
**Services de Programmation**  
**de la politique scientifique Rue de la**  
**Science, 8**  
**B-1040 Bruxelles(BE)**

72 Inventeur: **Noels, Alfred**  
**Avenue de la Paix, 50/063**  
**B-4030 Liege-Grivegnée(BE)**  
Inventeur: **Hubert, André**  
**Rue N. Fossoul, 67**  
**B-4208 Bonnelles(BE)**  
Inventeur: **Demonceau, Albert**  
**Neuve Cour, 2**  
**B-4661 Clermont-Thimister(BE)**  
Inventeur: **Teyssié, Philippe**  
**Avenue Bois Impérial de Rognac, 85**  
**B-4121 Neuville-en-Condroz(BE)**

74 Mandataire: **De Brabanter, Maurice et al**  
**Bureau VANDER HAEGHEN 63 Avenue de la**  
**Toison d'Or**  
**B-1060 Bruxelles(BE)**

54 **Catalyseurs polymétalliques, leur préparation et leur utilisation.**

57 Les catalyseurs polymétalliques suivant la présente invention renferment du thorium, du cobalt et au moins un métal alcalin éventuellement associé à un métal alcalino-terreux, le rapport Th/Co étant compris entre 0,2 à 10 et le rapport Th/métal alcalin étant compris entre 0,01 à 10.

Ces catalyseurs sont utilisés pour la fabrication d'alcools aliphatiques linéaires en C<sub>n</sub> à C<sub>12</sub> à partir de gaz de synthèse.

**EP 0 283 635 A1**

CATALYSEURS POLYMETALLIQUES, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION

La présente invention est relative à des catalyseurs polymétalliques, à leur préparation et à leur utilisation pour la fabrication d'alcools, en particulier de mélanges d'alcools aliphatiques linéaires en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> à partir de gaz de synthèse.

Il est connu par le document FR-A-2.523.957 de fabriquer des alcools primaires par réaction d'oxydes de carbone (principalement du monoxyde de carbone) et d'hydrogène en présence de catalyseurs renfermant au moins quatre métaux essentiels, à savoir le cuivre, le cobalt, l'aluminium, ainsi qu'au moins un métal (A) alcalin ou alcalino-terreux, les rapports atomiques entre ces métaux étant les suivants :  
Cu/Co = 0,1 à 5; Al/Co = 0,7 à 4; métaux A/Co = 0,05 à 1,5

Ces catalyseurs connus peuvent éventuellement contenir, en outre, du zinc, ainsi qu'un métal M choisi parmi le manganèse, le fer, le vanadium et le rhénium et/ou un métal N choisi parmi le scandium, l'yttrium, le thorium, le zirconium et les métaux des terres rares, de même qu'éventuellement du chrome.

On connaît par ailleurs, par le document EP-A-0 100 607, des compositions catalytiques convenant pour la production d'alcools à partir de gaz de synthèse, ces compositions contenant essentiellement :

- (a) du cobalt,
- (b) au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent, le gallium, le zirconium, le zinc et le thorium,
- (c) au moins un métal choisi parmi le palladium, le platine et le nickel, et
- (d) au moins un métal alcalin, le rapport atomique des éléments (a) : (b) : (c) étant de 100 : 1 à 400 : 1 à 500, le ou les métaux alcalins pouvant former jusqu'à 5 % en poids de la composition.

Les exemples donnés dans ce document EP-A-0 100 607 concernent des compositions catalytiques contenant du cuivre, du cobalt, du palladium et du potassium. La présence de platine, de palladium ou de nickel dans des compositions catalytiques polymétalliques pour la production d'alcools au départ de gaz de synthèse n'est pas favorable. Ainsi, la présence de platine qui, à l'instar du palladium, est un métal coûteux, favorise la production d'hydrocarbures au détriment des alcools. Quant au nickel et au palladium, il diminue la sélectivité en alcools supérieurs à deux atomes de carbone et plus, en favorisant la production de méthanol. En outre, il est connu que le nickel s'échappe du système réactionnel sous forme de nickel carbonyle qui est un composé extrêmement toxique, ce qui entraîne des variations des performances catalytiques et des dangers de pollution.

On connaît encore, par le document FR-A-1.011.673, des compositions catalytiques pour l'hydrogénation d'oxyde de carbone en hydrocarbures, ces compositions contenant du cobalt, de l'oxyde de thorium et éventuellement de l'oxyde de magnésium sur un support formé de Kieselguhr.

On connaît enfin, par le document FR-A-1.074.045, un procédé d'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone en vue d'obtenir soit des produits de synthèse à forte proportion de composés oxygénés, de préférence d'alcools aliphatiques, soit des produits constitués en majeure partie d'hydrocarbures supérieurs ou inférieurs, ce procédé utilisant des catalyseurs constitués par du cuivre, et des métaux du groupe du fer, tels que le cobalt et le fer, éventuellement en présence d'activants connus, par exemple des bases alcalino-terreuses, des alcalis et des oxydes de zinc, de chrome, d'aluminium et de thorium. Les compositions catalytiques utilisées dans le procédé selon le document FR-A-1.074.045 contiennent toutes du cuivre et du cobalt ou du fer, abstraction faite des activants. Ces compositions permettent l'obtention d'alcools à partir de gaz de synthèse, sans que leur sélectivité en alcools supérieurs au méthanol soit montrée.

La présente invention a pour objet une classe de catalyseurs polymétalliques exempts de platine, de palladium, de nickel, de cuivre, de fer et d'aluminium, les catalyseurs de cette classe ayant une bonne stabilité et des durées de vie particulièrement intéressantes, tout en présentant une sélectivité remarquable en alcools supérieurs au méthanol, cette sélectivité étant notamment nettement plus élevée que celle des catalyseurs selon le document FR-A-2.523.957.

Ainsi, les alcools primaires saturés obtenus à l'aide des catalyseurs suivant l'invention contiennent une proportion considérable d'alcools en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> (schématiquement indiqués par C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH dans la suite du présent mémoire).

Les mélanges d'alcools obtenus en utilisant les catalyseurs présentent de nombreuses utilisations. Ainsi, pour former des carburants mixtes hydrocarbures-alcools destinés à des moteurs à combustion interne, il est particulièrement intéressant de disposer de mélanges d'alcools contenant une proportion importante d'alcools aliphatiques primaires en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>. En effet, la diminution ou la suppression du plomb dans l'essence destinée aux moteurs des véhicules automobiles (environ 55 % du volume total d'essence pour véhicules à moteurs devraient être exempts de plomb vers 1990) implique une augmentation de plusieurs points de l'indice d'octane des carburants. Le méthanol et les alcools supérieurs (C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH), principalement l'éthanol, possèdent des indices d'octane élevés, mais ces alcools supérieurs ont une

meilleure compatibilité avec les hydrocarbures que le méthanol et facilitent également l'incorporation de ce même méthanol aux hydrocarbures, ce qui prouve l'intérêt de l'obtention de mélanges d'alcools contenant des proportions importantes d'alcools supérieurs  $C_2^+ OH$  par rapport au méthanol.

5 Les catalyseurs suivant la présente invention renferment essentiellement du thorium, du cobalt et au moins un métal (A) alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux choisis dans le groupe formé par le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba).

Les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux préférés sont le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium et/ou le baryum.

10 Selon une particularité de l'invention, les catalyseurs contiennent également du zinc dans des proportions relatives très variables par rapport aux métaux de base, la présence de cet élément favorisant la bonne tenue du catalyseur.

Les catalyseurs suivant l'invention contenant ou non du zinc peuvent être déposés, sous forme de mélanges uniformes des métaux précités, sur divers supports minéraux, par exemple des oxydes  
15 métalliques ou de non métaux (silice, alumine,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , des silicates, alumino-silicates, calciosilicates, etc.).

Conformément à la présente invention, les rapports atomiques entre les métaux présents dans les catalyseurs sont les suivants :

Th/Co = 0,2 à 10, de préférence 0,4 à 2

20 Th/A = 0,01 à 10, de préférence 0,05 à 1

Th/Zn = 0,001 à 1, de préférence 0,01 à 0,5

Des exemples de compositions de catalyseurs polymétalliques suivant l'invention sont donnés dans le tableau I suivant, où du sodium est utilisé comme métal alcalin (moles %).

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

	Th	Co	Na	Zn
5				
10				
	70	5	25	0
	20	30	50	0
15	10	60	30	0
	et de préférence			
	40	15	45	0
20				
	65	5	25	5
	20	25	50	5
25	10	55	30	5
	33	3	13	50
	6	29	15	50
30				
	6,5	1	2,5	90
	2	2,7	5,3	90
35	1	6	3	90
	et de préférence			
	12	5	13	70
40				

Dans le tableau I, le sodium peut être remplacé par au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux choisis parmi ceux indiqués plus haut dans des proportions analogues à celles du sodium.

L'addition éventuelle d'un métal alcalino-terreux à la combinaison catalytique de base permet avantageusement d'ajuster le rapport des alcools  $C_2^+OH$  au méthanol, (donc de contrôler dans certaines limites la croissance des chaînes des produits oxygénés), la présence des métaux alcalino-terreux favorisant généralement la formation du méthanol (comme on le montrera plus loin -exemples 15 et 17 ci-après).

La présence de thorium dans les catalyseurs polymétalliques suivant la présente invention a pour effet principal une bonne reproductibilité des performances catalytiques. En l'absence de thorium, les catalyseurs suivant l'invention montrent fréquemment un comportement aléatoire peu reproductible, surtout en ce qui concerne le rapport hydrocarbures/alcools.

La production d'hydrocarbures au détriment de produits oxygénés a tendance à augmenter en l'absence de thorium.

Ces phénomènes défavorables constatés avec des catalyseurs polymétalliques exempts de thorium sont illustrés plus loin (voir exemple d'utilisation 26).

La présente invention est également relative à un procédé de préparation des catalyseurs suivant

l'invention.

Ce procédé vise à obtenir des catalyseurs homogènes au départ de solutions (par définition, homogènes) des divers métaux composant les catalyseurs, ces solutions étant transformées en une matière solide, soit par évaporation, soit par dépôt sur un support solide, la phase solide obtenue étant avanta-  
5 geusement finement broyée et activée par traitement thermique.

Conformément à la présente invention, on prépare les nouveaux catalyseurs par un procédé dans lequel on dissout ensemble ou séparément dans au moins un solvant commun ou dans des solvants miscibles l'un à l'autre des composés contenant respectivement du thorium, du cobalt, au moins un métal  
10 alcalin ou alcalino-terreux et éventuellement du zinc, en utilisant des proportions telles des divers composés que la solution finale contienne les proportions relatives voulues desdits métaux, on mélange intimement la ou les solutions obtenues, on provoque la précipitation ou le dépôt de dérivés de ces métaux éventuellement sur un support solide insoluble préalablement mélangé à la solution finale, et on active éventuellement la mélange catalytique solide obtenu par traitement thermique.

Dans une première forme de réalisation du procédé d'obtention des catalyseurs suivant l'invention, on opère en milieu acide selon les étapes suivantes :

- on dissout un sel soluble de thorium dans de l'eau éventuellement additionnée d'un acide carboxylique organique, de manière à obtenir une solution A ;
- on dissout dans un mélange d'eau et d'un acide carboxylique organique, dans lequel au moins un métal alcalin a été préalablement dissous, un sel soluble de cobalt, de manière à obtenir une solution B ;
- 20 - on dissout éventuellement du zinc métallique ou un composé de zinc dans de l'eau et/ou un acide carboxylique organique, de manière à obtenir une solution C ;
- on mélange les solutions A, B et éventuellement C en les agitant de préférence pendant plusieurs heures, après y avoir éventuellement ajouté un support solide insoluble ;
- on évapore la phase liquide sous vide ;
- 25 - éventuellement on broie finement le mélange solide obtenu, et
- éventuellement on active la matière solide par chauffage sous vide ou dans un courant de gaz pendant plusieurs heures à une température comprise entre 200 et 1000°C.

Comme sel soluble de thorium, on peut utiliser avantageusement du formiate de thorium ou du nitrate de thorium hydraté, tandis que comme sel de cobalt, on utilise de préférence du carbonate, du nitrate ou  
30 de l'acétate de cobalt hydraté.

Comme composés de métal alcalin et alcalino-terreux, on utilise avantageusement un carbonate.

Quant au zinc, il est, de préférence, utilisé sous forme de zinc métallique en poudre ou d'oxyde de zinc.

Comme acide servant de solvant éventuellement en mélange avec de l'eau, on utilise, de préférence,  
35 de l'acide formique ou de l'acide acétique.

Dans une seconde forme de réalisation du procédé de préparation des catalyseurs suivant la présente invention, on opère comme suit :

- on dissout un composé de thorium et un composé de cobalt dans un hydrocarbure éventuellement additionné d'un peu d'eau;
- 40 - on chauffe la solution obtenue et, à cette solution agitée, on ajoute soit un support solide et au moins un sel de métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux, soit un support solide préalablement alcalinisé ;
- on poursuit le chauffage et l'agitation du mélange ;
- on évapore la phase liquide ;
- 45 - on soumet éventuellement la matière solide à un fin broyage, et
- on l'active éventuellement par chauffage sous vide ou dans un courant de gaz pendant plusieurs heures à une température comprise entre 200 et 1000°C.

Comme hydrocarbure, on peut utiliser du benzène ou de l'heptane, dans lequel on dissout un composé soluble de thorium choisi, de préférence, parmi l'acétylacétonate de thorium et le formiate de sodium, ainsi  
50 qu'un composé soluble de cobalt constitué de préférence par du cobalt carbonyle.

La solution contenant du thorium et du cobalt est chauffée à une température de 25 à 275°C, de préférence à environ 70°C.

L'évaporation de la phase organique liquide s'effectue, de préférence, sous vide, dans un évaporateur rotatif ou par lyophilisation.

55 Dans une troisième forme de réalisation du procédé de préparation de catalyseurs suivant l'invention, on dissout successivement dans de l'eau un sel de thorium, un sel de cobalt, au moins un sel d'un métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et éventuellement un sel de zinc. Après addition éventuelle d'un support solide insoluble, on agite la solution pendant plusieurs heures et on élimine

la phase aqueuse, de préférence par lyophilisation.

L'invention est encore relative à un procédé de synthèse d'un mélange d'alcools en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>. Ce procédé est essentiellement caractérisé en ce qu'on fait passer sous pression un gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des proportions relatives CO/H<sub>2</sub> comprises entre  
5 0,2 et 5, de préférence entre 0,5 et 2, sur un catalyseur suivant l'invention, à une température comprise entre 250 et 420°C, de préférence entre 300 et 350°C.

La pression totale du mélange de CO et H<sub>2</sub> peut varier entre 3 MPa et 500 MPa, de préférence entre 4 et 10 MPa à la température ambiante.

Le procédé de synthèse de mélanges d'alcools à partir de gaz de synthèse peut s'effectuer de manière  
10 discontinue dans un autoclave ou de manière continue dans un système à circulation de gaz sous pression, avec trappage ou non des produits de réaction et recyclage du gaz de synthèse non utilisé après réajustement de ce gaz de façon qu'il présente le rapport CO/H<sub>2</sub> désiré.

D'autres particularités de l'invention ressortiront des exemples illustratifs et non limitatifs suivants.

Les exemples 1 à 13 suivants décrivent la préparation de catalyseurs polymétalliques suivant la  
15 présente invention.

#### EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Catalyseur Th-Co-Na

20 Pour obtenir un catalyseur ternaire présentant des rapports Th/Co de 0,67 et Th/Na de 0,25, on a procédé comme suit :

On a d'abord préparé deux solutions distinctes A et B.

#### 25 Solution A :

0,76 g de carbonate de sodium ont été mis en réaction dans 20 ml d'acide formique à 98 %. 0,5 g de carbonate de cobalt hydraté ont ensuite été mis en suspension dans cette solution. On a ajouté alors 20 ml d'eau désionisée sous bonne agitation, ce qui a amené la dissolution du sel de cobalt. L'agitation a été  
30 poursuivie pendant 1 heure.

#### Solution B :

35 1,04 g de formiate de thorium ont été mis en solutions dans 20 ml d'eau désionisée.

Les solutions A et B ont alors été mélangées et l'agitation a été poursuivie pendant au moins 1 heure.

Le mélange résultant a été activé thermiquement par chauffage sous vide à 220°C pendant 1 heure puis à 330°C sous vide pendant 1 heure.

#### 40 EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn

Pour obtenir un catalyseur quaternaire présentant des rapports Th/Co de 0,67 et Th/Na de 0,25, on a  
45 procédé comme suit. On a d'abord préparé deux solutions distinctes A et B.

#### Solution A :

0,5 g de carbonate de sodium ont été mis en réaction dans 20 ml d'acide formique à 98 %. 0,5 g de  
50 carbonate de cobalt hydraté ont ensuite été mis en suspension dans cette solution. On a ajouté alors 20 ml d'eau désionisée sous bonne agitation, ce qui a amené la dissolution du sel de cobalt. L'agitation a été poursuivie pendant 1 heure.

55

Solution B :

1,04 g de formiate de thorium ont été mis en solution dans 20 ml d'eau désionisée.

Les solutions A et B ont alors été mélangées et l'agitation a été poursuivie pendant au moins 1 heure.

5 4,0 g d'oxyde de zinc ont ensuite été introduits dans la solution homogène Co-Th-Na et l'agitation poursuivie pendant une nuit.

Le mélange résultant a été activé thermiquement par chauffage sous vide à 220°C pendant 1 heure, puis à 330°C pendant 1 heure.

10

EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Catalyseur Th-Co-Li-Zn

En vue d'obtenir un catalyseur avec des rapports atomiques Th/Co de 1 de Th/Li de 0,47, on a procédé comme suit :

15

Solution C :

20 3,26 g de zinc en poudre ont été dissous dans un mélange de 35 ml d'acide formique à 98 % et de 70 ml d'eau désionisée.

La température du mélange a été maintenue à 60-70°C jusqu'à dissolution totale. On a ajouté alors 100 ml d'eau. Dès que la solution C ainsi préparée était revenue à la température ambiante, on y a ajouté les solutions A et B préparées comme décrit dans l'exemple 1, les proportions relatives en métaux étant

- pour la solution A : 0,19 g de carbonate de lithium et 0,33 g de carbonate de cobalt

25 - pour la solution B : quantités identiques à celles de l'exemple 1.

Pour le reste, on a opéré comme dans l'exemple 1.

EXEMPLE DE PREPARATION 4 : Catalyseur Th-Co-Ca-Na

30

Pour obtenir un catalyseur présentant des rapports atomiques Th/Co de 8, Th/Ca de 1 et Th/Na de 1, on a procédé comme suit :

1,87 g de nitrate de thorium hydraté ont été mis en solution dans 150 ml d'une solution d'acide acétique à 50 % pour obtenir une solution A. Une seconde solution B acétique (50 %) dans laquelle on avait

35 préalablement introduit 0,36 g de carbonate de sodium, 0,340 g de carbonate de calcium et 0,093 g d'acétate de cobalt hydraté a été ajoutée à la solution initiale contenant du thorium portée à 60°C.

Le mélange obtenu a été agité à 60-70°C pendant 1 heure, puis le liquide a été évaporé sous vide.

EXEMPLE DE PREPARATION 5 : Catalyseur Th-Co-K-Zn sur support

40

Pour obtenir un catalyseur ayant des rapports atomiques Th/Co = 0,2, Th/K = 0,05 et Th/Zn = 0,5, on a procédé comme suit :

0,312 g de nitrate de thorium hydraté ont été mis en solution dans 50 ml d'acide formique à 50 % pour obtenir une solution A. Cette solution A a été ajoutée à 50 ml d'une solution B d'acide formique à 50 %

45 contenant 0,730 g de nitrate de cobalt hydraté, 0,70 g de carbonate de potassium et 0,09 g d'oxyde de zinc.

Le mélange des solutions A et B a été porté à 90°C pendant 1 heure. Après refroidissement, 4 g d'argile bentonite K-10 (Süd Chemie, RFA) ont été ajoutés à la solution. Après vigoureuse agitation pendant

50 une nuit, le liquide a été évaporé sous vide.

55

EXEMPLE DE PREPARATION 6 : Catalyseur Th-Co-K-Mg (Th/Co = 1; Th/K = 0,25; Th/Mg = 0,10)

On a opéré selon le même modé opératoire et avec les proportions relatives des métaux dans l'acide formique à 50 % suivantes :

- 5     nitrate de cobalt hydraté : 0,50 g,  
       nitrate de thorium hydraté : 1,0 g,  
       carbonate de potassium : 0,995 g et  
       oxyde de magnésium : 1,45 g.

10

EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Catalyseur Th-Co-Na-Li-Zn sur support

Pour obtenir ce catalyseur avec des rapports atomiques Th/Co de 0,5, Th/Na + Li de 0,05 et Th/Zn de 0,5 on a procédé comme suit :

- 15   Trois solutions ont été préparées de la manière suivante :

Solution A :

- 20   1,59 g de carbonate de sodium et 0,74 g de carbonate de lithium ont été mis en réaction dans 20 ml d'acide formique à 98 %. 0,68 g de carbonate de cobalt hydraté ont ensuite été mis en suspension dans cette solution. On a ajouté alors 20 ml d'eau désionisée sous bonne agitation, ce qui a provoqué la dissolution du sel de cobalt.

25

Solution B :

1,07 g de formiate de thorium ont été mis en solution dans 20 ml d'eau désionisée.

30

Solution C :

0,408 g d'oxyde de zinc ont été mis en solution dans 100 ml d'une solution d'acide formique à 40 %.

- 35   Les solutions A, B et C ont alors été mélangées sous agitation vigoureuse et 4,0 g d'alumine à grande surface spécifique (par exemple, Ventron alpha, 40 microns, Ventron, U.S.A.). Après une nuit d'agitation, le liquide a été évaporé sous vide.

EXEMPLE DE PREPARATION 8 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn

40

Pour obtenir un catalyseur ayant des rapports atomiques Th/Co = 1,0 et Th/Na = 0,2, on a procédé comme suit :

- 45   A 20 ml de benzène sec, on a ajouté 0,17 g de cobalt carbonyle  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  et 0,63 g d'acétylacétonate de thorium. La solution obtenue a été chauffée à 70°C et agitée vigoureusement pendant 24 heures. On a ensuite ajouté 2 g d'oxyde de zinc de 0,26 g de carbonate de sodium finement broyés. Le chauffage et l'agitation ont ensuite encore été maintenus pendant 24 heures. Après lyophilisation du solvant, la poudre résiduelle a été utilisée telle quelle.

EXEMPLE DE PREPARATION 9 : Catalyseur Co-Na-Zn

50

On a opéré comme dans l'exemple 8, si ce n'est qu'on n'a pas utilisé d'acétylacétonate de thorium.

55

EXEMPLE DE PREPARATION 10 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn

Pour obtenir un catalyseur ayant des rapports atomiques Th/Co de 1,0 et Th/Na de 0,2, on a procédé comme dans l'exemple 8, excepté qu'on a utilisé 20 ml d'heptane sec au lieu de benzène et que le système catalytique a été calciné à l'air à 600°C pendant 5 heures, avant son utilisation.

EXEMPLE DE PREPARATION 11 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn

Pour obtenir un catalyseur ayant un rapport atomique Th/Co de 0,5 et un rapport atomique Th/Na de 0,025, on a opéré comme dans l'exemple 8, si ce n'est qu'on a ajouté 0,315 g d'acétylacétonate de thorium et 1,06 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXEMPLE DE PREPARATION 12 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn Rapports Th/Co = 0,5 et Th/Na = 0,2.

On a procédé comme dans l'exemple 8, si ce n'est qu'on a utilisé 0,17 g de cobalt carbonyle, 0,375 g d'acétylacétonate de thorium et 5 g de ZnO.

EXEMPLE DE PREPARATION 13 : Catalyseur Th-Co-Na-Zn Rapports Th/Co/Zn = 1/2/2 et Th/Na = 0,2.

A 20 ml d'eau, on a ajouté successivement 0,22 g d'acétate de zinc, 0,12 g de carbonate de cobalt, 0,315 g d'acétylacétonate de thorium, 0,26 g de carbonate de sodium et 1 g de bentonite (Tixoton).

La solution a été agitée pendant 24 heures à la température ordinaire et l'eau a été ensuite lyophilisée. La poudre résultante a été séchée par formation d'un mélange azéotropique avec du benzène et ensuite utilisée sans autre traitement.

Dans les exemples 14 à 26 suivants, on a utilisé les catalyseurs préparés de la manière décrite dans les exemples de préparation 1 à 13 pour la synthèse d'un mélange de méthanol et d'alcools supérieurs en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> (C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH).

EXEMPLE D'UTILISATION 14

On a introduit 1 g du catalyseur préparé dans l'exemple 2 dans un autoclave en acier gainé de verre d'une capacité d'environ 100 ml. On a ensuite introduit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans un rapport volumétrique de 1 sous une pression initiale à 20°C de 10 MPa dans l'autoclave. On a ensuite chauffé le contenu de l'autoclave pendant 10 heures à 350°C.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, les produits de réaction ont été condensés et analysés.

On a déterminé les valeurs suivantes :

- Conversion en Co : ce paramètre est exprimé par la relation suivante :

$$\text{Conversion CO} = \frac{\Delta \text{CO}}{\text{CO entré}} \times 100$$

où  $\Delta \text{CO} = \text{CO}_{\text{entré}} - \text{CO}_{\text{sortie}} - \text{CO}_2 \text{ formé}$

- Sélectivité totale en alcools : ce paramètre S<sub>A</sub> exprimé en % est défini par la relation suivante :

$$S_A = \frac{\text{at.g de C en alcool}}{\Delta \text{CO}}$$

- Sélectivité en alcools lourds : ce paramètre <sup>S</sup>C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH exprimé en % est défini par la relation suivante :

$$S_{C_2^+OH} = \frac{C_2^+OH}{CH_3OH + C_2^+OH} \times 100$$

5

-Sélectivité en produits oxygénés autres que les alcools et l'eau (esters, aldéhydes, cétones, etc.) exprimée par  $S_{ox}$

10

$$- \text{ rapport } \frac{C_2^+OH}{CH_3OH}$$

15

L'analyse des produits obtenus dans plusieurs essais effectués dans les conditions de l'exemple 14 a donné les résultats suivants :

- Conversion CO : 20-25 %
- 20 -  $S_A = 60-65$  %
- $S_{C_2^+OH} = 80$  %
- $S_{ox} = 6-8$  %

25

$$- \frac{C_2^+OH}{CH_3OH} = 4$$

30

-Distribution des alcools dans les produits condensés en % en poids :

- méthanol : 11-13 %
- éthanol : 20-23 %
- 1-propanol : 11-13 %
- 35 1-butanol : 7-9 %
- 1-pentanol : 4-5 %
- 1-hexanol : 1,5-2,5 %
- 1-heptanol : 0,5-1 %
- 1-octanol : 0,2 %

40

#### EXEMPLES D'UTILISATION 15 à 25

On a opéré comme dans l'exemple 14, si ce n'est qu'on a utilisé respectivement dans ces exemples les catalyseurs préparés dans les exemples 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12 et 13.

45

La sélectivité totale ( $S_A$ ) en alcools et la sélectivité ( $S_{C_2^+OH}$ ) en alcools lourds des divers catalyseurs ont été déterminées et sont données dans le tableau II suivant :

50

55

TABLEAU II

5													
	Exemples de												
	préparation	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
10	n°												
	Exemples d'												
15	utilisation	15	14	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
	n°												
20	$S_A$	65	65	70	82	65	75	60	60	58	55	55	75
25	$S_{C_2^+OH}$	75	80	75	50	72	50	81	76	78	80	75	75

30

EXEMPLE D'UTILISATION 26

35 On a opéré comme dans l'exemple 14, si ce n'est qu'on a utilisé le catalyseur préparé dans l'exemple 9.

Trois essais indépendants effectués avec ce catalyseur ont donné les sélectivités totales  $S_A$  et les sélectivités en alcools lourds  $S_{C_2^+OH}$  suivantes :

40	Essai n°	1	2	3
45	$S_A$	20	60	50
50	$S_{C_2^+OH}$	57	60	71

Si l'on compare ces valeurs à celles de l'exemple d'utilisation 21 du tableau II, on constate un manque de reproductibilité dû à l'absence de thorium dans le catalyseur selon l'exemple 9.

55 De plus, cette comparaison montre que l'absence de thorium diminue la sélectivité en alcool.

Essais comparatifs

On a procédé à des essais visant à utiliser du platine et du palladium dans les catalyseurs suivant l'invention.

5 Lorsque des dérivés du platine et du palladium sont ajoutés en milieu organique plus particulièrement dans de l'acide formique, ces dérivés sont rapidement réduits sous forme métallique, ce qui empêche une homogénéisation totale du système catalytique.

L'homogénéisation parfaite des catalyseurs polymétalliques suivant l'invention constitue un des principaux avantages du procédé suivant l'invention.

10 On a procédé également à des essais visant à comparer les performances des catalyseurs suivant la présente invention à ceux décrits dans le document FR-A-2.523.957.

Ces essais ont été effectués dans les conditions décrites dans l'exemple 13, au départ d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans un autoclave, en utilisant, d'une part, des catalyseurs à base de cuivre, de cobalt, d'aluminium et d'au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux selon le document FR-A-2.523.957 et, d'autre part, des catalyseurs à base de thorium, de cobalt et d'au moins un métal alcalin selon la présente invention.

Ces essais ont révélé qu'en moyenne la sélectivité en alcools lourds  $^{\text{S}}\text{C}_2^+\text{OH}$  des catalyseurs selon le document FR-A-2.523.957 est de 65 à 70 %, tandis que celle des catalyseurs suivant la présente invention est nettement plus élevée ( $^{\text{S}}\text{C}_2^+\text{OH} = 75 \text{ à } 85 \%$ ).

20 Ces essais ont montré aussi que les sélectivités globales  $S_A$  sont très proches l'une de l'autre pour les catalyseurs suivant la présente invention et pour les catalyseurs selon le document FR-A-2.523.957, de même que les conditions d'utilisation de ces deux types de catalyseurs (notamment la pression et la température).

L'augmentation surprenante de la teneur en alcools lourds et donc la diminution de la teneur relative en méthanol peuvent être déterminantes au niveau des applications envisagées puisque, outre qu'ils possèdent un contenu énergétique plus élevé, les mélanges d'alcools obtenus en utilisant les catalyseurs suivant la présente invention ont une meilleure compatibilité avec les hydrocarbures, en sorte qu'il est possible d'augmenter les proportions relatives de ces mélanges d'alcools synthétiques dans les systèmes hydrocarbures-alcools.

30 Il faut aussi remarquer que la préparation des catalyseurs selon la présente invention est spécialement aisée, particulièrement quand les catalyseurs sont préparés en milieu acide dilué, notamment parce qu'il n'y a pas de contrôle de pH. La stabilité des catalyseurs et la reproductibilité des performances catalytiques sont excellentes.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux détails décrits plus haut, notamment dans les exemples illustratifs, et que des modifications peuvent être apportées à ces détails sans sortir du cadre de l'invention.

**Revendications**

40 1. Catalyseurs polymétalliques pour la fabrication d'alcools aliphatiques linéaires en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> à partir de gaz de synthèse, caractérisés en ce qu'ils renferment essentiellement du thorium, du cobalt et au moins un métal (A) alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux choisis dans le groupe formé par le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba), les rapports atomiques entre les métaux étant les suivants :

$$\text{Th/Co} = 0,2 \text{ à } 10$$

$$\text{Th/A} = 0,01 \text{ à } 10.$$

50 2. Catalyseurs suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent également du zinc, le rapport atomique Th/Zn étant de 0,001 à 1.

3. Catalyseurs suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les rapports atomiques entre le thorium, d'une part, et le cobalt et le ou les métaux alcalins ou alcalino-terreux (A) sont les suivants :

$$\text{Th/Co} = 0,4 \text{ à } 2$$

$$\text{Th/A} = 0,05 \text{ à } 1.$$

55 4. Catalyseurs suivant la revendication 2, caractérisés en ce que le rapport atomique entre le thorium et le zinc est de 0,01 à 0,5.

5. Catalyseurs suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux (A) sont choisis parmi le sodium, le lithium, le potassium, le magnésium, le calcium et/ou le baryum.

6. Catalyseurs suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 1 à 70 % en poids de thorium, de 1 à 60 % en poids de cobalt, de 3 à 50 % en poids de sodium et/ou d'au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et de 0 à 90 % en poids de zinc.

7. Catalyseurs suivant la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 10 à 70 % en poids de thorium, de 5 à 60 % en poids de cobalt et de 25 à 50 % en poids de sodium et/ou d'au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux.

8. Catalyseurs suivant la revendication 7, caractérisés en ce qu'ils contiennent environ 40 % en poids de thorium, 15 % en poids de cobalt et 45 % en poids de sodium et/ou d'au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux.

9. Catalyseurs suivant la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 1 à 65 % en poids de thorium, de 1 à 55 % en poids de cobalt, de 2,5 à 50 % en poids de sodium et/ou d'au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et de 5 à 90 % en poids de zinc.

10. Catalyseurs suivant la revendication 9, caractérisés en ce qu'ils contiennent environ 12 % en poids de thorium, 5 % en poids de cobalt, 13 % en poids de sodium et/ou d'au moins un autre métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et 70 % en poids de zinc.

11. Catalyseurs suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont déposés sous forme de mélanges uniformes de métaux sur au moins un support minéral.

12. Procédé de préparation de catalyseurs suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dissout ensemble ou séparément dans au moins un solvant commun ou dans des solvants miscibles l'un à l'autre des composés contenant respectivement du thorium, du cobalt, au moins un métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et éventuellement du zinc, en utilisant des proportions telles des divers composés que la solution finale contienne les proportions relatives voulues desdits métaux, on mélange intimement la ou les solutions obtenues, on provoque la précipitation ou le dépôt de dérivés de ces métaux éventuellement sur un support solide insoluble préalablement mélangé à la solution finale, et on active éventuellement le mélange catalytique solide obtenu par traitement thermique.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'on opère en milieu acide en mettant les étapes suivantes en oeuvre :

- on dissout un sel solution de thorium dans de l'eau éventuellement additionnée d'un acide carboxylique organique, de manière à obtenir une solution A ;
- on dissout dans un mélange d'eau et d'un acide carboxylique organique, dans lequel au moins un métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux a été préalablement dissous, un sel soluble de cobalt, de manière à obtenir une solution B ;
- on dissout éventuellement du zinc métallique ou un composé de zinc dans de l'eau et/ou un acide carboxylique organique, de manière à obtenir une solution C ;
- on mélange les solutions A, B et éventuellement C en les agitant de préférence pendant plusieurs heures, après y avoir éventuellement ajouté un support solide insoluble ;
- on évapore la phase liquide sous vide ;
- éventuellement on broie finement le mélange solide obtenu, et
- éventuellement on active la matière solide par chauffage sous vide ou dans un courant de gaz pendant plusieurs heures à une température comprise entre 200 et 1000°C.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise, comme sel soluble de thorium, du formiate de thorium ou du nitrate de thorium hydraté, tandis que comme sel de cobalt, on utilise du carbonate, du nitrate ou de l'acétate de cobalt hydraté.

15. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise un carbonate d'au moins un métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux.

16. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise du zinc sous forme de zinc métallique en poudre ou sous forme d'oxyde de zinc.

17. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que, comme acide servant de solvant éventuellement en mélange avec de l'eau, on utilise de l'acide formique ou de l'acide acétique.

18. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'on opère en utilisant un hydrocarbure comme solvant, en mettant les étapes suivantes en oeuvre :

- on dissout un composé de thorium et un composé de cobalt dans un hydrocarbure éventuellement additionné d'un peu d'eau ;

- on chauffe la solution obtenue et, à cette solution agitée, on ajoute soit un support solide et au moins un sel de métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux, soit un support solide préalablement alcalinisé ;
  - on poursuit le chauffage et l'agitation du mélange ;
- 5 - on évapore la phase liquide ;
- on soumet éventuellement la matière solide à un fin broyage et
  - on l'active éventuellement par chauffage sous vide ou dans un courant de gaz pendant plusieurs heures à une température comprise entre 200 et 1000°C.
- 10 19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que, comme hydrocarbure, on utilise du benzène ou de l'heptane, dans lequel on dissout un composé soluble de thorium choisi, de préférence, parmi l'acétylacétonate de thorium et le formiate de thorium, ainsi qu'un composé soluble de cobalt constitué de préférence par du cobalt carbonyle.
20. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que la solution contenant du thorium et du cobalt est chauffée à une température de 25 à 275°C, de préférence à environ 70°C.
- 15 21. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'on dissout successivement dans de l'eau un sel de thorium, un sel de cobalt, au moins un sel d'un métal alcalin éventuellement associé à au moins un métal alcalino-terreux et éventuellement un sel de zinc, puis après addition éventuelle d'un support solide insoluble, on agite la solution pendant plusieurs heures et on élimine la phase aqueuse, de préférence par lyophilisation.
- 20 22. Procédé de synthèse d'un mélange d'alcools aliphatiques primaires en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, caractérisé en ce qu'on fait passer sous pression un gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des proportions relatives CO/H<sub>2</sub> comprises entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,5 et 2, sur un catalyseur suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, à une température comprise entre environ 250 et 420°C.
- 25 23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que la température est comprise entre environ 300 et 350°C.

30

35

40

45

50

55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, Y	EP-A-0 100 607 (BP) * Page 3, lignes 1-25; exemple; page 6, lignes 12-30; revendications 1-8 *	1-23	B 01 J 23/78 C 07 C 29/15
Y	FR-A- 943 408 (STANDARD OIL) * Page 1, exemple 1; résumé, points A, B *	1-23	
D, A	FR-A-1 074 045 (RUHRCHEMIE AG) * Revendications *	1	
D, A	FR-A-1 011 673 (RUHRCHEMIE AG) * Exemples *	1, 5	
A	US-A-2 539 847 (H.G. McGRATH)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 099 715 (BP)		B 01 J C 07 C
A	EP-A-0 005 492 (STANDARD OIL)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-11-1987	Examineur LO CONTE C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X :	particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention
Y :	particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
A :	arrière-plan technologique		D : cité dans la demande
O :	divulgaration non-écrite		L : cité pour d'autres raisons
P :	document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant